










Modified aminoplasts, method for their preparation and their application.**Publication number:** EP0068162**Publication date:** 1983-01-05**Inventor:** DORRIES PETER; GOTZE THOMAS; PIESCH
STEFFEN DR; SCHON MANFRED DR; WULFF
GUNTHER; HINTERMEIER KARL DR**Applicant:** CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AG (DE)**Classification:****- international:** C08L61/20; C08L61/32; D21H17/51; D21H17/53;
C08L61/00; D21H17/00; (IPC1-7): C08L61/32;
C08J3/16; C08L61/20; C08L67/00; D21H3/48**- European:** C08L61/20; C08L61/32; D21H17/51; D21H17/53**Application number:** EP19820104805 19820602**Priority number(s):** DE19813125615 19810630**Also published as:** US4535031 (A1)
 ES8307851 (A)
 EP0068162 (A3)
 DE3125615 (A1)
 EP0068162 (B1)

more >>

Cited documents: EP0004053
 AT180407B
 CH578934
 US3394093**Report a data error here**

Abstract not available for EP0068162

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 82104805.5

⑱ Anmeldetag: 02.06.82

⑤① Int. Cl.³: **C 08 L 61/32, C 08 L 61/20,**
C 08 L 67/00, C 08 J 3/16,
D 21 H 3/48

③① Priorität: 30.06.81 DE 3125615

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 05.01.83
Patentblatt 83/1

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: AT BE DE FR GB IT NL SE

⑦① Anmelder: **CASELLA Aktiengesellschaft, Hanauer Landstrasse 526, D-6000 Frankfurt am Main 61 (DE)**

⑦② Erfinder: **Dörries, Peter, Hansa-Allee 80, D-6000 Frankfurt am Main 61 (DE)**
Erfinder: **Götze, Thomas, Hasenpfad 20, D-6232 Neuenhain (DE)**
Erfinder: **Plesch, Steffen, Dr., An der Heide 32, D-6370 Oberursel (DE)**
Erfinder: **Schön, Manfred, Dr., Saalburggring 5, D-6054 Rodgau 2 (DE)**
Erfinder: **Wulff, Günther, Rodelberg 34, D-2071 Hoisdorf (DE)**
Erfinder: **Hintermeier, Karl, Dr., Hünfelder Strasse 18, D-6000 Frankfurt am Main 61 (DE)**

⑦④ Vertreter: **Urbach, Hans-Georg, Dr. et al, Hanauer Landstrasse 526, D-6000 Frankfurt am Main 61 (DE)**

⑤④ **Modifizierter Aminoplast, seine Herstellung und seine Verwendung.**

⑤⑦ Modifizierter Aminoplast, bestehend aus 60 bis 99,5 Gew.-% eines zu maximal 10% methylverätherten Aminoplasten, 0 bis 20% bekannten Modifizierungsmitteln und 0,5 bis 40 Gew.-% eines erfindungsgemäßen Modifizierungsmittels, bestehend aus einer Mischung eines wasserlöslichen Polyesters, hergestellt aus gesättigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren und zwei- oder mehrwertigen Alkoholen und gegebenenfalls freien Di- oder Polyolen in einem solchen Verhältnis, daß, bezogen auf 1 Mol gegebenenfalls veresterter Carboxylgruppen, der Mischung 0,8 bis 4,5 Mole gegebenenfalls veresterte alkoholische -OH-Gruppen vorliegen.

Der neue polyestermodifizierte Aminoplast dient vornehmlich zur Herstellung von beschichteten Werkstoffen und Schichtstoffen mit hohem Oberflächenglanz.

EP 0 068 162 A2

Ref. 3217
Dr. Va/St

1 Modifizierter Aminoplast, seine Herstellung und seine
Verwendung

Die Erfindung betrifft einen modifizierten Aminoplasten, der
5 sich insbesondere zum Tränken von Papier- bzw. Gewebestoffen
bei der Herstellung von beschichteten Holzwerkstoffen oder
Schichtstoffen eignet. Die Erfindung betrifft ferner ein Ver-
fahren zur Herstellung des modifizierten Aminoplasten sowie
seine Verwendung zur Herstellung beschichteter Holzwerkstoffe
10 oder Schichtstoffe.

Aminoplaste sind harzartige Produkte und deren Lösungen,
die durch Kondensation von Amino- oder Iminogruppen enthal-
tenden Verbindungen, den sogenannten Aminoplastbildnern,
15 und Carbonylverbindungen und ggf. einem niederen Alkanol
entstehen.

Beispiele für bekannte Aminoplastbildner sind Melamin, Harn-
stoff, Thioharnstoff, Dicyandiamid und Aceto- oder Benzo-
20 guanamin.

Carbonylverbindungen, die sich bekanntlich für die Umsetzung
mit den Aminoplastbildnern eignen, sind aliphatische oder
25 aromatische Aldehyde und Ketone wie z.B. Formaldehyd, Acet-
aldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Isobutylaldehyd,
Benzaldehyd, Aceton und Methylethylketon.

30 Auch Mischungen verschiedener Aminoplastbildner und verschie-
dener Carbonylverbindungen können zur Herstellung von Amino-
plasten eingesetzt werden.

35 Besonders vorteilhafte und daher häufig eingesetzte Amino-
plastbildner sind Harnstoff und Melamin; besonders häufig
eingesetzte Carbonylverbindung ist der Formaldehyd.

Niedere Alkanole, die bei der Umsetzung von Aminoplastbild-
nern und den Carbonylverbindungen zugegen sein können,

1 sind solche mit 1 bis 6 C-Atomen; für die Herstellung sogenannter Tränkhharze für die Oberflächenveredelung von z.B. Holzwerkstoffen oder Schichtpreßstoffen werden die niederen
5 Vertreter dieser Gruppe, Ethanol und insbesondere Methanol bevorzugt.

Die Reaktion zwischen den Aminoplastbildnern, den Carbonylverbindungen und gegebenenfalls dem Alkanol wird dabei nur soweit durchgeführt, daß die Produkte noch löslich und
10 schmelzbar bleiben. Sobald dieser Zustand erreicht ist, wird die Kondensation abgebrochen, z.B. durch Abkühlen und Einstellen eines schwach alkalischen pH-Wertes der Reaktionsmischung. Die so hergestellten, nicht auskondensierten Aminoplaste (auch Aminoplastvorkondensate genannt) werden in Form
15 ihrer wäßrigen Lösungen, insbesondere als Tränkhharze, für die Schichtpreßstoff-Industrie und zur Oberflächenveredelung von Holzwerkstoffen benutzt.

Bei der Oberflächenveredelung von Holzwerkstoffen wird auf
20 Holzfaser- oder Holzspanplatten eine Dekor- bzw. Schutzschicht dadurch aufgebracht, daß dekorative Papier- bzw. Gewebefolien mit geeigneten Aminoplasten, vorzugsweise Melaminharzen, getränkt und mit einem bestimmten Restfeuchtegehalt auf die Platten des Holzwerkstoffs durch Thermohärtung auflaminiert
25 werden. Der Preßdruck kann dabei etwa 10 bis 100 bar ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ kg/cm}^2$) und die Temperatur etwa 120 bis 180°C betragen. Während des Preßvorgangs härtet der Aminoplast aus und verbindet die Papier- bzw. Gewebefolie mit der Platte des Holzwerkstoffs. In ähnlicher Weise lassen sich Schichtstoffe
30 mit dekorativer bzw. schützender Oberfläche herstellen.

Hierbei wird die aminoplastharzgetränkte Dekorbahn auf mehrere Lagen phenolharzimprägnierter Kraftpapiere durch Thermohärtung aufgepreßt. Die Preßdrucke liegen hierbei im Bereich von ca. 50 bis 150 bar, während die Preßtemperaturen wie bei
35 der dekorativen Beschichtung von Holzwerkstoffen etwa 120 bis 180°C betragen. Zur Erhöhung der Kratz- und Abriebfestigkeit wird vor dem Verpressen auf die Dekorbahn ein aminoplastharzgetränktes, transparentes sogenanntes Overlay-Papier aufgelegt. Zwischen Dekorbahn und Kern kommt manchmal noch ein

- 1 Barrierepapier und auf der Rückseite ein Gegenzugpapier zur
Anwendung. Für die Tränkung der Overlay- und der Dekorbahn
kommen vorzugsweise Melamin-Formaldehyd-Harze zur Anwendung.
Auch bei der Oberflächenveredelung von Holzwerkstoffen können
5 Overlay- und Barrierepapiere zur Anwendung kommen.

Das Pressen kann nach verschiedenen Methoden erfolgen. Üblich
sind z.B. der Einsatz von Mehretagenpressen, wobei die Pres-
sung bei 120 bis 160°C im Verlauf von ca. 5 bis 10 Minuten
erfolgt und vor der Entnahme der Platten auf Temperaturen von
10 70 bis 100°C zurückgekühlt wird. Mit diesem Verfahren lassen
sich auch unter Einsatz bekannter Harze bereits Oberflächen
mit höchstem Glanzgrad herstellen. Nachteilig ist die lange
Aufheiz- und Rückkühlungsdauer, die zu langen Preßcyclen
15 führt und das Verfahren verteuert. Beim sogenannten Kurztakt-
verfahren wird jeweils nur eine Etage gepreßt. Die Pressung
erfolgt hierbei bei 120 bis 160°C im Verlauf von nur 30 bis
120 Sekunden, und das Produkt wird ohne Rückkühlung der Presse
entnommen. Der Preßzyclus ist hierbei zwar kurz und kosten-
20 günstig, jedoch war es bisher unter Einsatz bekannter Harze
nicht möglich, den gleichen hohen Oberflächenglanz zu erzeu-
gen wie beim Mehretagenprozeß mit Rückkühlung.

Ein besonders gravierender Nachteil des ansonsten anwendungs-
25 technisch und ökonomisch sehr vorteilhaften "Kurztaktverfah-
rens" ist, daß damit unter Verwendung bekannter Tränkharze
höchste Glanzgrade der Oberflächen nicht zu erzielen sind.
Solche hochglänzenden Oberflächen konnten bisher nur in
Mehretagenpressen unter Rückkühlung erzielt werden.

30 Ein neues Produktionsverfahren ist die kontinuierliche Her-
stellung sogenannter Melamin-Endloslamine auf Doppelband-
pressen. Hierbei wird die Dekorbahn zwischen zwei Stahlbän-
dern unter Druck- (10 bis 30 bar) und Temperatureinwirkung
35 (130 bis 170°C) auf ein geeignetes Trägermaterial, wie z.B.
Vulkanfiber, oder sogenannte Möbelpergamente, aufgepreßt.

Bei dieser Verarbeitung der Aminoplaste erfolgt ein Über-
gang der löslichen und schmelzbaren Aminoplastvorkondensate

1 in unschmelzbare und unlösliche Produkte. Bei dieser Aushärtung tritt eine Vernetzung ein. Die Geschwindigkeit dieser Vernetzungsreaktion ist jedoch auch bei den erhöhten Verarbeitungstemperaturen für anwendungstechnische Prozesse in
5 der Regel zu gering und muß daher durch Zusätze von sogenannten Härtern beschleunigt werden. Insbesondere ist die Durchführung des Kurztaktprozesses nur in Gegenwart wirksamer Härter in Mengen von etwa 0,05 bis 1 % möglich. Als Härter werden sauer reagierende und/oder säureabspaltende Verbindungen verwendet. Derartige Härter sind beispielsweise
10 Ammonium- oder Aminsalze wie z.B. Ammoniumchlorid, Ammoniumrhodanid, Ethanolaminhydrochlorid oder starke organische Säuren wie z.B. p-Toluolsulfonsäure. Bei der Verwendung freier Säuren oder stark sauer reagierender Salze ergeben sich
15 für das Aminoplastharz relativ geringe Topfzeiten, wodurch die Verarbeitung beeinträchtigt wird.

Die vernetzten Aminoplaste bilden je nach der Art und Weise, in der die Aushärtung vorgenommen wird, harte bis sehr harte,
20 glänzende bis hochglänzende und chemikalien- und hitzebeständige Oberflächen. Beschichtete Holzwerkstoffe und Schichtstoffe zeichnen sich daher durch ihre guten chemischen und physikalischen Eigenschaften aus. Die zum Tränken der für die Dekor- bzw. Schutzschicht vorgesehenen Papier- bzw. Ge-
25 webebahnen benutzten, nicht elastifizierten Aminoplaste besitzen jedoch im ausgehärteten Zustand nur eine geringe Elastizität, weshalb mit diesen Harzen hergestellte Oberflächen zur Rißbildung neigen.

30 Bei der Verarbeitung der Aminoplastharze nach den oben beschriebenen Verfahren kommt es jedoch nicht allein auf die Eigenschaften des Produkts an, sondern das Aminoplastharz muß auch in Gegenwart eines Härters bei Raumtemperatur eine ausreichende Haltbarkeit aufweisen, soll jedoch bei erhöhter
35 Temperatur möglichst rasch aushärten, es soll eine gute Toleranz gegen Überhärtung aufweisen, auch nach dem oben genannten Kurztaktverfahren hochglänzende Oberflächen liefern, es darf bei der Verarbeitung nicht "stauben", nicht an den

- 1 Preßblechen kleben und keine Beschläge auf den Preßblechen abscheiden.

Ein gutes Aminoplastharz sollte nach Möglichkeit eine Kombi-
5 nation aller genannten Eigenschaften aufweisen und qualitativ
hochwertige Verarbeitungsergebnisse ergeben. Die Forderungen
an Aminoplastharze sind daher überaus vielfältig und durch
unmodifizierte Harze nicht zu erfüllen. So hat es z.B. nicht
an Versuchen gefehlt, die mangelnde Elastizität der Amino-
10 plast-Dekorschicht durch Modifizierung, d.h. durch Zusätze
zu den Tränkharzen, zu beseitigen oder zu verringern. Insbe-
sondere wurden als Zusätze Polyalkohole, Sorbit und Zucker
sowie aromatische Sulfonamide empfohlen. Beim Zusatz von Poly-
alkoholen oder Zuckern wird jedoch die Wasserfestigkeit der
15 ausgehärteten Harze ungenügend, wenn die Elastizität ausrei-
chend sein soll. Sulfonamide allein reichen zur Erzielung
einer guten Elastizität nicht aus.

Bei einem Zusatz von Caprolactam als Modifizierungsmittel zur
20 Erhöhung der Elastizität der fertigen Oberflächen können den
Tränkharzen verhältnismäßig hohe Härtermengen zugefügt werden
und dabei trotzdem eine hinreichend lange Gebrauchsdauer vor
der Verwendung erzielt werden. Unbefriedigend ist jedoch die
nicht sehr gute Elastizitätsreserve, die verminderte Wasser-
25 festigkeit und ein ungleichmäßiger Glanz der damit hergestell-
ten Oberflächen.

Es ist bekannt (DE-OS 21 49 970), daß die Rißbildung in der
Oberfläche von Holzwerkstoffen und Schichtpreßstoffen besei-
30 tigt, d.h. ihre Elastizität erhöht werden kann, wenn die für
die Dekor- bzw. Schutzschicht vorgesehenen Papier- bzw. Gewe-
bebahnen mit einem mit Methylen-bis-formamid modifizierten
Aminoplastharz getränkt und anschließend in an sich bekannter
Weise auf Holzwerkstoffplatten auflaminiert oder zu einem
35 Schichtpreßstoff verarbeitet werden. Auch bei der Verwendung
methylenbisformamidmodifizierter Aminoplastharze als soge-
nannte Kurztaktharze, d.h. solcher Tränkharze, die sich für
den Zusatz großer Härtermengen oder härtungsbeschleunigender

- 1 Zusätze und damit für die besonders rasche Aushärtung bzw.
Verarbeitung eignen, erfolgt die Ausbildung eines gleichmäßi-
geren Glanzes der vergüteten Oberflächen. In der Praxis hat
sich jedoch gezeigt, daß bei einer längeren Lagerung methy-
lenbisformamidmodifizierter Aminoplastharze ihre anwendungs-
5 technischen Vorteile, insbesondere die Reißbeständigkeit, teil-
weise wieder verlorengehen.

- Auf dem Gebiet der wäßrigen Lacke zur Herstellung schützender
10 Lackschichten, insbesondere auf Metallteilen wie z.B. Auto-
karosserien und dergleichen, durch das sogenannte electro
coating Verfahren sind wäßrige Systeme bekannt (Vergl. z.B.
"Lacke und Lösemittel" (1979), Verlag Chemie, Weinheim,
New York, Seiten 35 und 36 rechte Spalte; A. Bachmann und
15 T. Bertz, "Aminoplaste", VEB Deutscher Verlag für Grundstoff-
industrie; US-PS 3,102,868 sowie ein entsprechender Hinweis
in DE-OS 26 27 926), die überwiegend aus wasserlöslichen
Polyestern bestehen und als Vernetzer eine Beimischung von
20 Aminoplastharzen enthalten. Überzüge aus diesen Lacken werden
durch Strahlungshitze ausgehärtet und eignen sich nicht zur
Aushärtung in geheizten Pressen und somit nicht für die Her-
stellung von beschichteten Holzwerkstoffen und Schichtpreß-
stoffen.

25

- Die vorliegende Erfindung betrifft nun einen modifizierten
Aminoplast, der die oben genannten, an Tränkharze zur Her-
stellung von dekorativ beschichteten Holzwerkstoffen und
30 Schichtpreßstoffen gestellten Forderungen in hohem Maß er-
füllt und somit eine Kombination technisch wertvoller Eigen-
schaften aufweist, die ihm, gegenüber bisher bekannten Amino-
plasten, erhebliche Vorteile verleiht. Insbesondere ist es
unter Verwendung des erfindungsgemäßen Aminoplasten möglich,
35 bei der Oberflächenveredelung von Holzwerkstoffen auch nach
dem Kurztaktverfahren reißbeständige, harte Oberflächen mit
hervorragenden Glanzeigenschaften, wie sie bisher nur in Mehr-
etagenpressen unter Rückkühlung erzielt werden konnten, her-
zustellen.

- 1 Der erfindungsgemäße modifizierte Aminoplast besteht aus 60 bis 99,5 Gew.% eines zu maximal 10 % verätherten Aminoplasten, 0 bis 20 % bekannten Modifizierungsmitteln und 0,5 bis 40 Gew.% eines Modifizierungsmittels, bestehend aus
- 5 einer Mischung eines wasserlöslichen Polyesters, hergestellt aus gesättigten aliphatischen oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren und zwei- oder mehrwertigen Alkoholen und gegebenenfalls freien Di- oder Polyolen in einem solchen Verhältnis, daß, bezogen auf 1 Mol
- 10 gegebenenfalls veresterter Carboxylgruppen, der Mischung bis zu 4,5 Mole gegebenenfalls veresterte alkoholische -OH-Gruppen vorliegen, wobei der im Modifizierungsmittel enthaltene Polyester eine Säurezahl von 30 bis 150, vorzugsweise 60 bis 120, hat. Bevorzugt sind solche erfindungsgemäße modifizierte
- 15 Aminoplaste, die 2,5 bis 15 Gew.% des erfindungsgemäß einzusetzenden Modifizierungsmittels enthalten.

- Der erfindungsgemäße modifizierte Aminoplast setzt sich somit zusammen aus einem unmodifizierten oder auch in herkömmlicher
- 20 Weise durch bekannte Modifizierungsmittel vormodifizierten Aminoplastvorkondensat, welches in den folgenden Ausführungen als Grundharz bezeichnet werden soll, und dem erfindungsgemäß einzusetzenden Modifizierungsmittel. Er enthält mindestens 60 Gew.% Aminoplastvorkondensat, und die Summe der Modifi-
- 25 zierungsmittel beträgt 40 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge von Aminoplastvorkondensat und Modifizierungsmittel. Als Grundharze kommen im Prinzip alle bekannten Aminoplastvorkondensate, sofern sie als Tränkharze verwendet werden können, in Betracht. Brauchbar sind grundsätzlich alle wasserlöslichen Aminoplast-
- 30 vorkondensate, deren wäßrige Lösung eine nicht zu hohe Viskosität aufweist und die durch Hitze ausgehärtet werden können. Wie bereits oben beschrieben, stellen derartige Aminoplastharze Kondensationsprodukte aus bekannten Aminoplastbildnern mit Carbonylkomponenten, in der Regel Formaldehyd, dar, die, sofern die Kondensation in Gegenwart von Alkanolen, vorzugs-
- 35 weise Methanol, durchgeführt wurde, auch noch bis zu 10 % anveräthert sein können, vorzugsweise jedoch unveräthert sind, und die höchstens so weit vorkondensiert worden sind, daß sie noch eine ausreichende Löslichkeit

- 1 in Wasser besitzen und vor dem endgültigen Auskondensieren durch Hitze eine Schmelzphase durchlaufen. Aminoplastharze, die diese Bedingungen erfüllen, sind in großer Zahl bekannt und werden in weitem Umfang als Tränkhharze eingesetzt. Beson-
- 5 ders vorteilhaft als Grundharze für die erfindungsgemäßen modifizierten Aminoplaste sind solche mit einem Molverhältnis Aminoplast : Formaldehyd von 1 : 1,3 bis 1 : 3, vorzugsweise 1 : 1,5 bis 1 : 2,5. Den bevorzugten Grundharzen zugrundeliegende Aminoplastbildner sind in der Regel Melamin, Harnstoff
- 10 und Benzoguanamin, insbesondere Melamin und Harnstoff oder Kombinationen aus Melamin und Harnstoff. Die bevorzugten Grundharze stellen somit Melamin- und/oder Harnstoff- und/oder Benzoguanamin-Formaldehyd-Vorkondensate, insbesondere Melamin- und/oder Harnstoff-Formaldehyd-Vorkondensate, dar.
- 15 Für besonders hochwertige erfindungsgemäße Harze werden reine Melamin-Formaldehyd-Vorkondensate als Grundharze bevorzugt, d.h. solche, die ausschließlich auf Melamin als Aminoplastbildner basieren. Die Grundharze können auch vormodifiziert
- 20 sein, wobei als Vormodifizierungsmittel bekannte Verbindungen wie beispielsweise Alkanole mit 1 bis 4, vorzugsweise 1 bis 2, C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethylenglykol, Ethylendiglykol, Pentaerythrit, Zucker, Sorbit, Carbamate, wie z.B. Methylcarbammat, Methoxyethylcarbammat, Amidosulfosäure und
- 25 deren Salze, aromatische Sulfonsäureamide, Caprolactam und/oder Methylen-bis-Formamid in Betracht kommen.

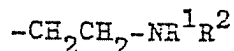
Besonders empfehlenswert sind solche Grundharze, die nur sehr geringfügig oder gar nicht veräthert sind. Sehr vorteilhaft

30 sind auch Grundharze, die, bezogen auf Festkörper, 0,2 bis 1,0 Gew.% eines Amins der Formel I



- 35 worin R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen, vorzugsweise Methyl, und R^3 2-(2-Hydroxyethoxy)-ethyl, 3-Hydroxypropyl-(1), 3-Hydroxypropyl-(2), vorzugsweise

- 1 2-Hydroxyethyl oder 2,3-Dihydroxypropyl, oder einen Rest der Formel



- 5 bedeuten, enthalten.

Das Amin kann bereits während der Kondensation anwesend sein, oder es kann dem Vorkondensat nachträglich zugesetzt werden. Demgemäß kann es ganz oder teilweise in Form seiner Reaktions-
10 produkte mit dem Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt vorliegen. Selbstverständlich kann das Amin oder eine Teilmenge des Amins auch gemeinsam mit dem als Modifizierungsmittel zugesetzten Polyester in das erfindungsgemäße modifizierte Aminoplastharz eingebracht werden. Bei der Herstellung der
15 Grundharze wird wie üblich die Kondensation nur so weit geführt, daß die Harze noch löslich und schmelzbar bleiben. Dabei wird in der Regel bis zu einer begrenzten Wasserverdünnbarkeit kondensiert. Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Aminoplaste eingesetzten Grundharze werden in der Regel
20 bis zu einer Wasserverdünnbarkeit von 1 : 0,7 bis 1 : 4, vorzugsweise 1 : 1,0 bis 1 : 2,5, kondensiert.

In manchen Fällen, z.B. bei Zusatz von größeren Mengen von Salzen der Amidosulfosäure, können die erhaltenen Harze auch un-
25 begrenzt wasserlöslich sein. Zur Bestimmung der Wasserverdünnbarkeit wird eine Probe des Harzes mit Wasser bei 20°C titriert. Zum Beispiel besagt die Angabe "Wasserverdünnbarkeit 1 : X", daß 1 ml Harz bei 20°C X ml Wasser aufnehmen kann, ohne daß eine Trübung auftritt. Hinweise auf die Durchführung
30 der Kondensation bei der Aminoplastherstellung sind z.B. enthalten in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 1. Auflage, Vol. 1 (1947), 756 - 759; Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie", Band XIV/2 "Makromolekulare Stoffe", Teil 2, (1963); Georg Thieme Verlag Stuttgart, insbesondere
35 Seiten 346 bis 357 (Harnstoffkondensate), Seiten 357 - 371 (Melaminkondensate), Seiten 382 - 388 (Kondensationsprodukte von Dicyandiamiden und Guanidin); John F. Elais "Amino Resins",

- 1 Reinhold Publishing Corp., New York (1959), Seiten 26 - 53;
C.P. Vale "Aminoplastics", Cleaver Hume Press Ltd., London
(1950), Seiten 12 - 87; Ullmanns Enzyklopädie der technischen
Chemie, 4. Auflage, Band 7 (1973), Seiten 403 bis 414.

5

- Zur Herstellung der erfindungsgemäßen modifizierten Amino-
plastharze kann das erfindungsgemäß einzusetzende Modifizier-
ungsmittel dem Grundharz-Ansatz vor oder während der Konden-
sation zugesetzt werden, wie es auch mit anderen bekannten
10 Modifizierungsmitteln gehandhabt wird. Als besonders zweck-
mäßig und vorteilhaft hat es sich jedoch erwiesen, das er-
findungsgemäß einzusetzende Modifizierungsmittel dem Grund-
harz nach dessen Herstellung in der für den jeweiligen Ein-
satzzweck optimalen Menge von 0,5 bis 40 Gew.%, bezogen auf
15 Festkörper, zuzumischen.

- Da in den erfindungsgemäßen modifizierten Aminoplasten ent-
haltene erfindungsgemäße Modifizierungsmittel besteht aus
einem wasserlöslichen Polyester oder einer Mischung eines
20 wasserlöslichen Polyesters mit den bei seiner Herstellung
eingesetzten Diolen und Polyolen. In solchen Mischungen kön-
nen bis zu 50 Gew.% freie Diole bzw. Polyole enthalten sein.
Vorzugsweise enthalten solche Mischungen jedoch nur bis zu
10 Gew.% Diole und Polyole. Die Säurezahlen solcher Mischungen
25 sind aufgrund des Diol- bzw. Polyolgehalts gegenüber der
Säurezahl der reinen Polyester erniedrigt und zwar entspre-
chend dem Anteil des Polyesters in der Mischung. So wird
beispielsweise für eine Mischung enthaltend X % eines Poly-
esters mit der Säurezahl n die Säurezahl m der Mischung

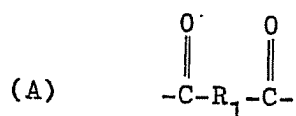
30
$$m = X \cdot \frac{n}{100} .$$

- Die Untergrenze der Säurezahl verschiebt sich daher für Mi-
schungen, die als Modifizierungsmittel in erfindungsgemäßen
modifizierten Aminoplasten enthalten sind, auf 15, vorzugs-
weise 30, entsprechend einem minimalen Polyesteranteil in der
35 Mischung von 50 Gew.%.

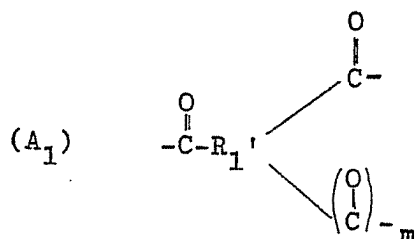
Wasserlösliche Polyester mit Säurezahlen zwischen 30 und 150
sind bereits bekannt und in vielen Varianten bezüglich der darin

- 1 einkondensierten monomeren Bestandteile beschrieben worden.
 Im Prinzip können alle bekannten wasserlöslichen Polyester,
 die eine Säurezahl im angegebenen Bereich aufweisen, und die
 dann, sofern gängige Ausgangskomponenten kondensiert worden
 5 sind, ein Molekulargewicht von 300 bis 1500 aufweisen, als
 Modifizierungsmittel in den erfindungsgemäßen Aminoplastharzen
 eingesetzt werden.

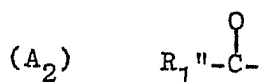
Besonders bevorzugt ist der Einsatz von reinen Polyestern
 10 oder von solchen mit einem nur geringen Gehalt an freien
 Diolen oder Polyolen unter 2 Gew.%.
 Bevorzugt als Modifizierungsmittel sind Polyester und deren
 Mischungen mit Diolen und/oder Polyolen, die aufgebaut sind
 15 aus Resten der folgenden Formeln:



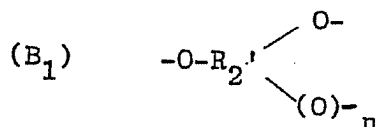
20



25



30



wobei bedeuten

35

R₁ : einen divalenten gesättigten aliphatischen oder cycloali-
 phatischen oder aromatischen Rest,

- 1 m : die Zahl 1 oder 2, vorzugsweise 1,
 R_1' : einen gesättigten aliphatischen oder cycloaliphatischen oder aromatischen Rest, der bei $m = 1$ trivalent und bei $m = 2$ tetravalent ist,
- 5 R_1'' : einen einwertigten gesättigten aliphatischen oder cycloaliphatischen oder aromatischen Rest,
 R_2 : einen divalenten Rest, der sich im statistischen Mittel aus 40 bis 100 Mol% der Reste $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ und/oder $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2$, 0 bis 50 Mol% aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen
- 10 Resten und, in speziellen Fällen, 0 bis 20 Mol% von Resten der Formel $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4)_p-$ mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 300 bis 2000 zusammensetzt,
- 15 n : eine Zahl von 1 bis 6, vorzugsweise 1 oder 2,
 R_2' : einen gesättigten aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest, der bei $n = 1$ trivalent, bei $n = 2$ tetravalent und bei $n = 3$ pentavalent ist.
- 20 In den erfindungsgemäß als Modifizierungsmittel einzusetzenden Polyestern sind die Reste R_1 , R_1' , R_1'' , R_2 und R_2' nicht auf je eine einzige Bedeutung beschränkt, sondern sie können im Rahmen ihrer Definition mehrere Bedeutungen haben.
- 25 Die in den Polyestern enthaltenen Baugruppen (A) sind auf einkondensierte Dicarbonsäuren, die Baugruppen (A_1) auf einkondensierte Tri- oder Polycarbonsäuren, die Bausteine (A_2) auf einkondensierte Monocarbonsäuren zurückzuführen. Einkondensierte Monocarbonsäuren stellen naturgemäß stets Endgruppen dar und
- 30 können dazu dienen, besondere Eigenschaften, wie beispielsweise erhöhte Elastizität und Wasserfestigkeit der ausgehärteten erfindungsgemäßen Aminoplastharze herbeizuführen. Tri- oder Polycarbonsäuren liefern in der Mitte der Polyesterkette freie Carboxylgruppen oder führen zu Verzweigungen der Poly-
- 35 ester-kette.

Baugruppen der Formel (B) sind auf einkondensierte Diole, Baugruppen der Formel (B_1) auf einkondensierte Tri- oder Polyole

- 1 zurückzuführen. Baugruppen der Formel (B_1) liefern in der Mitte der Polyesterkette freie Hydroxylgruppen oder führen ebenfalls zu Verzweigungen des Polyester-moleküls.

- Die Polyester enthalten in der Regel bezogen auf 100 Mol% der
5. Reste ($A + A_1 + A_2$) 80 bis 180, vorzugsweise 90 bis 120, Mol%
Reste ($B + B_1$) und bezogen auf 100 Mol% der zur Herstellung des Polyesters benutzten Di- und Polycarbonsäuren 15 bis 60, vorzugsweise 25 bis 50, insbesondere 30 - 40, Mol% -COOM-Gruppen, wobei M Wasserstoff oder ein Alkalimetallkation ist.

10

- Der Zusammenhang zwischen Säurezahlen und dem Carboxylgruppen-Anteil im Polyester ist bekannt und hängt auch von den Molgewichten bzw. Äquivalenzgewichten der Polyester-Bausteine ab. Als Faustregel für die erfindungsgemäß einzusetzenden
- 15 Polyester kann gelten, daß eine Säurezahl von 30 etwa 16 Mol% -COOM-Gruppen, eine Säurezahl von 150 etwa 60 Mol% -COOM-Gruppen, der Säurezahl-Bereich von 60 bis 120 einem Bereich der -COOM-Gruppen von 25 bis 50 Mol% und Säurezahlen um 90
- 20 ca. 35 bis 40 Mol% -COOM-Gruppen entsprechen.

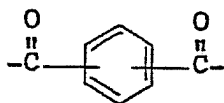
- Diese Merkmale können in bekannter Weise leicht durch die Wahl des gewünschten Mengenverhältnisses von Säure- und Alkohol-Komponenten bzw. durch Überwachung des Fortschritts
- 25 der Veresterungsreaktion und Abbruch bei Erreichen der gewünschten Säurezahl herbeigeführt werden.

- Selbstverständlich ist es möglich, Polyester erfindungsgemäß als Modifizierungsmittel einzusetzen, die frei sind von Baugruppen der Formeln (A_1) und (A_2). Im Hinblick auf die gleichmäßigere Verteilung der Carboxylgruppen in der Polyesterkette
- 30 enthalten die in den erfindungsgemäßen modifizierten Amino-plasten enthaltenen Polyester, bezogen auf 100 Mol% der aus Säurekomponenten stammenden Reste ($A + A_1 + A_2$), normalerweise
- 35 bis zu 40, vorzugsweise 20 bis 30, Mol% mehr als zweiwertige Reste (A_1) und, bezogen auf 100 Mol% der Reste ($A + A_1 + A_2$), maximal 10 Mol% aus Monocarbonsäuren stammende einwertige Reste (A_2).

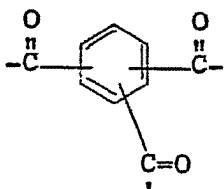
- 1 Es ist auch möglich, Polyester erfindungsgemäß einzusetzen, die keine Baugruppen der Formel (B₁) enthalten. Wünscht man jedoch solche verzweigenden Elemente, so enthalten die Polyester in der Regel, bezogen auf 100 Mol% der aus Alkoholkomponenten
 5 stammenden Reste (B + B₁), bis zu 50, vorzugsweise 20 bis 35, Mol% der mehr als zweiwertigen Reste (B₁).

Die Zusammensetzung der Komponenten (A + A₁ + A₂) läßt sich in an sich bekannter Weise durch die Auswahl der Säurekomponenten nach Art und Menge, die der Komponenten (B + B₁) durch Auswahl der Alkoholkomponente festlegen.

- Es ist besonders vorteilhaft, wenn der im Modifizierungsmittel enthaltene Polyester, bezogen auf 100 Mol% der Reste
 15 (A + A₁ + A₂) mindestens 40 Mol% der Reste der Formel

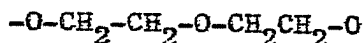


- enthält. Ferner ist es vorteilhaft, wenn mehr als zweiwertige
 20 Säurereste (A₁) solche der Formel

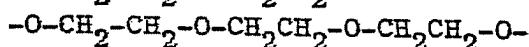


- 25 sind, wie sie z.B. durch Einsatz von Trimellithsäure bei der Polyester-Herstellung eingeführt werden.

- Es ist sehr vorteilhaft, wenn von den Resten (B + B₁) 40 bis
 30 100 Mol%, vorzugsweise 60 bis 100 Mol%, Reste der Formeln



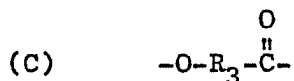
und/oder



vorhanden sind.

- 35 Ein Anteil von bis zu 20 Mol%, vorzugsweise 5 bis 10 Mol%

- 1 der Reste (A) und (B) kann durch einen äquivalenten Anteil
von Resten der Formel

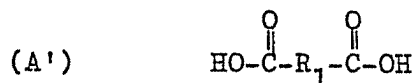


- 5 ersetzt sein, worin R_3 ein divalenter, gesättigter, aliphatischer, cycloaliphatischer oder araliphatischer Rest ist.

- Bevorzugt sind erfindungsgemäße Polyester, in denen für R_2 stehende gesättigte divalente aliphatische Reste 2 bis 10 Kohlenstoffatome, divalente gesättigte cycloaliphatische Reste 6 bis 10 Kohlenstoffatome und divalente araliphatische Reste 8 bis 14 Kohlenstoffatome aufweisen, solche in denen für R_1 stehende divalente gesättigte aliphatische Reste 2 bis 8 Kohlenstoffatome, divalente gesättigte cycloaliphatische Reste 6 bis 8 Kohlenstoffatome und divalente aromatische Reste 6 bis 12 Kohlenstoffatome aufweisen und ferner solche, in denen gegebenenfalls vorhandene für R_3 stehende divalente gesättigte aliphatische Reste 1 bis 10 Kohlenstoffatome, divalente cycloaliphatische Reste 6 bis 11 Kohlenstoffatome, und divalente araliphatische Reste 8 bis 12 Kohlenstoffatome aufweisen.

- Bevorzugt sind für R_1 und R_1' aliphatische und insbesondere aromatische, für R_2 neben den in der Kette Sauerstoff enthaltenden Resten cycloaliphatische und insbesondere aliphatische Reste.

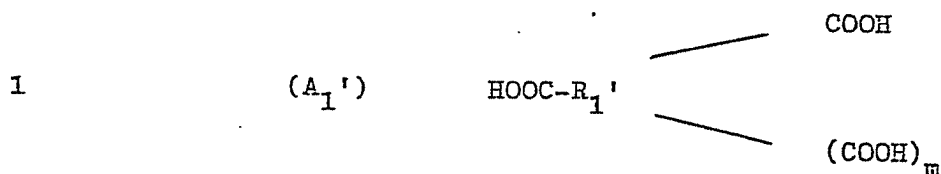
- Die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolyester kann in an sich bekannter Weise durch Kondensation von Dicarbonsäuren der Formel



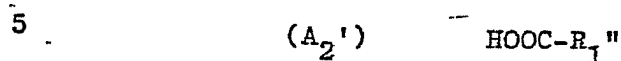
mit Diolen der Formel

- 35 $(B') \quad \text{HO}-R_2-\text{OH}$

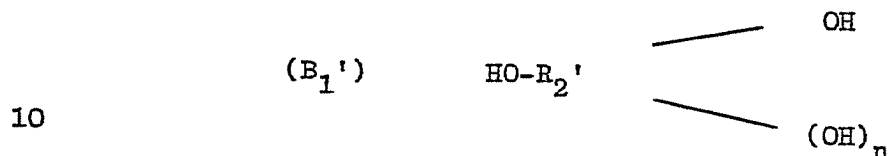
erfolgen, wobei während der Kondensation noch eine mehr als zweibasische Komponente



und eine einbasische Säure



und/oder ein Triol oder Polyol



vorhanden sein kann. Die Symbole R_1 , R_2 , R_1' , R_1'' , R_2' , n und m haben dabei die oben angegebenen Bedeutungen.

- 15 Normalerweise wird bei der Herstellung der Polyester nicht nur je eine einzelne Ausgangssubstanz aus den Gruppen (A') , (A_1') , (A_2') , (B') und (B_1') eingesetzt sondern im Rahmen der angegebenen Definition zumindest aus den Gruppen (A') und (B') Mischungen mehrerer Substanzen.

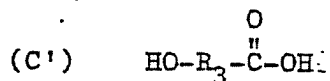
20

Das Verhältnis von Di- und Polycarbonsäuren (A') und (A_1') zu Diol- bzw. Polyolkomponenten (B') und (B_1') kann zwischen 100 Mol% : 80 Mol% und 100 Mol% : 450 Mol% variiert werden. Im Falle eines Überschusses von Diolkomponente werden unmittelbar als Modifizierungsmittel geeignete Mischungen von Polyester- und an deren Aufbau beteiligten Diolen und Polyolen erhalten. Vorzugsweise wird so viel Di- und Polycarbonsäure eingesetzt und wird die Kondensation so weit getrieben, daß, bezogen auf die Gesamtmenge der Carbonsäuren $(A' + A_1' + A_2')$, 25 15 bis 60 Mol%, vorzugsweise 25 bis 50 Mol%, $-COOH$ -Gruppen im erhaltenen Polyester vorhanden sind. Will man Polyester mit einem Anteil mehrwertiger Bausteine (A_1) bzw. (B_1) herstellen, so wird ein Anteil an Tri- und Polycarbonsäuren (A_1') von bis zu 40 Mol%, vorzugsweise 20 bis 30 Mol%, und ein Anteil an 35 Tri- und Polyolen (B_1') von bis zu 50 Mol%, vorzugsweise 20 bis 35 Mol%, eingesetzt.

- 1 Zur Herstellung bevorzugter erfindungsgemäß einzusetzender Copolyester werden Diolkomponenten bzw. -Gemische (B') eingesetzt, bei denen R_2 sich im statistischen Mittel aus 40 bis 100 Mol%, insbesondere 60 bis 100 Mol%, der Reste
- 5 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ und/oder $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, 0 bis 50 Mol% aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Resten und in speziellen Fällen 0 bis 20 Mol%, insbesondere 0 bis 10 Mol%, Resten der Formel
- 10 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4)_p-$ mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 300 bis 2000 zusammensetzt.

Anstelle der Carbonsäuren können auch deren Anhydride oder Säurehalogenide eingesetzt werden. Bis zu 50 Mol% dieser Säurekomponenten können auch durch die entsprechenden Ester, insbesondere solche mit leicht flüchtigen niederen Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, ersetzt werden. Bei der Herstellung der Polyester kann ein Anteil von bis zu 20 Mol%, vorzugsweise 5 bis 10 Mol%, der Komponenten (A' + B') durch einen äquivalenten Teil einer oder mehrer Hydroxycarbonsäuren

15 der Formel



ersetzt werden. Die Kondensation wird wie üblich bei erhöhter Temperatur von 100 bis 280°C, insbesondere 150 bis 230°C, vorzugsweise unter einer Atmosphäre eines inerten Gases, wie

25 z.B. Stickstoff oder Kohlendioxid, durchgeführt, wobei die flüchtigen Kondensationsprodukte (Wasser und/oder Alkohole) sowie, falls im Endprodukt nicht erwünscht, überschüssige Diolkomponenten abdestilliert werden. Es kann zweckmäßig sein, gegen Ende der Kondensation ein Vakuum von z.B. 10 bis

30 20 mbar oder gegebenenfalls darunter (0,5 mbar) anzulegen, um die flüchtigen Produkte weitgehend zu entfernen.

Bei der Polykondensation können alle zur Anwendung kommenden Komponenten von Anfang an der Polykondensationsreaktion unterworfen werden, also vorgelegt werden. Sie können aber auch in beliebiger Reihenfolge zeitlich abgestuft zugesetzt werden, so daß die zuerst zugesetzten Anteile schon Vorkondensate bilden können. Insbesondere verzweigend wirkende Komponenten setzt man zweckmäßigerweise erst später zu.

35

- 1 Die Polykondensation kann auch in einer oder in mehreren Stufen erfolgen, wobei beispielsweise die Nachsäuerung mittels Di- bzw. Tricarbonsäureanhydrid zum Polyhalbester als getrennte Stufe durchgeführt werden kann. Die Reaktion wird
5 durch Messung der Säurezahl verfolgt. Wasserlösliche, mit dem Aminoplastharz verträgliche Polyesterharze, die in Kombination mit dem Aminoplastharz eine ausreichende Lagerstabilität besitzen, werden insbesondere dann erhalten, wenn die Veresterung bei Säurezahlen zwischen 40 und 150, vorzugsweise
10 60 und 120, abgebrochen wird.

Die Polykondensation dauert normalerweise 3 bis 15 Stunden und wird so weit durchgeführt, bis das gewünschte Molekulargewicht erreicht ist. Es ist stets sorgfältig darauf zu achten,
15 daß nicht durch eine zu weit geführte Kondensation eine Vernetzung des Copolyesters eintritt, weil sonst die Produkte wasserunlöslich und für den erfindungsgemäßen Zweck ungeeignet werden.

- 20 Die Polykondensationsreaktion kann sowohl mit den üblichen Veresterungs- bzw. Umesterungskatalysatoren, wie z.B. Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphor- und phosphorige Säure, insbesondere Toluolsulfonsäure, Alkalialkoholaten, Titanalkoholaten, Manganacetat, Zinkacetat, etc. durchgeführt werden,
25 wie auch ganz ohne solche Katalysatoren.

Das Polyesterharz wird abschließend, vorzugsweise mit einem tertiären Amin, auf pH-Werte zwischen 6 und 8 eingestellt und gegebenenfalls mit Wasser oder einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel verdünnt. Geeignete tertiäre Amine sind solche,
30 neben Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen 0 bis 3 Hydroxyalkylgruppen mit 2 bis 3 C-Atomen enthalten.

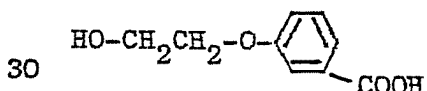
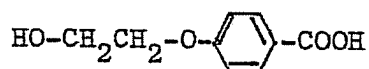
Genannt seien neben Trimethyl-, Triethyl-, Tripropyl- und Tributylamin Dimethyl- oder Diethylethanolamin, Methyl- oder
35 Ethyl-diethanolamin sowie Tris-(2'-hydroxylpropyl)- oder Tris-(3'-hydroxylpropyl)amin und Triethanolamin; besonders geeignet ist Dimethylethanolamin.

- 1 Die als Modifizierungsmittel einzusetzenden gemäß obigen Angaben hergestellten Polyester besitzen mittlere Molekulargewichte zwischen 300 und 1500, vorzugsweise zwischen 700 und 1200.
- 5 Als Beispiele für gesättigte aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Dicarbonsäuren, die zur Herstellung von erfindungsgemäß einzusetzenden Polyestern geeignet sind, seien genannt: Bernsteinsäure, Methylmalonsäure, Glutarsäure, Dimethylmalonsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, 2,2-Dimethylglutarsäure, Azelainsäure, Trimethyladipinsäure, Sebacinsäure, 1,2-Cyclohexan-dicarbonsäure, 1,3-Cyclohexan-dicarbonsäure, 1,4-Cyclohexan-dicarbonsäure, Tetrahydrophthalsäure, Endomethylen-tetrahydrophthalsäure, Norbornandicarbonsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, 1,4-Naphthalin-dicarbonsäure, 2,5-Naphthalin-dicarbonsäure, Diphensäure. Das Kohlenstoffgerüst der in Betracht kommenden Dicarbonsäuren kann auch durch Heteroatome wie Sauerstoff oder Schwefel oder Heterogruppen wie $-SO_2-$ unterbrochen sein. Beispiele hierfür sind Diglykolsäure, Thiodipropionsäure, 4,4'-Oxydibenzoessäure oder 4,4'-Sulfonyldibenzoessäure. Bevorzugt werden Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Sebazinsäure, Cyclohexandicarbonsäure.
- 25 Die genannten Dicarbonsäuren können, wie bereits erwähnt, auch in Form ihrer Ester, Anhydride oder Säurehalogenide, eingesetzt werden. Als Ester kommen solche mit leicht abdestillierbaren Monoalkoholen, also vorzugsweise solche mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, aber auch Ester mit Diolen oder
- 30 Polyolen in Betracht.

- 1 Beispiele für geeignete, den Rest (B) liefernde Diöle (B') sind:
 Äthylenglykol, Propandiol-1,2 und Propandiol-1,3, Butandiole,
 insbesondere Butandiol-1,4, Pentandiole, wie Pentandiol-1,5,
 Hexandiole, insbesondere Hexandiol-1,6, Decandiol-1,10, Di-
 5 äthylenglykol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), Dipropylenglykol, Tri-
 äthylenglykol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), Tetraäthylen-
 glykol, Tripropylenglykol, Polyäthylenglykol vom Molekularge-
 wicht 300 - 2000, Bis-(4-hydroxybutyl)-äther, 2-Methylenpro-
 pandiol-1,3, 2,4-Dimethyl-2-äthylhexan-diol-1,3, 2-Äthyl-
 10 2-butyl-propandiol-1,3, 2,2-Dimethyl-propandiol-1,3, 2-Äthyl-
 2-isobutyl-propandiol-1,3, 2,2,4-Trimethyl-hexandiol-1,6,
 1,3-Dihydroxy-cyclohexan, 1,4-Dihydroxy-cyclohexan (Chinit),
 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, 1,3-Bis(hydroxymethyl)-
 cyclohexan, 1,2-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, 1,4-Bis(hydroxy-
 15 methyl)benzol, 1,3-Bis(hydroxymethyl)benzol, 2,6-Bis(hydroxy-
 methyl)naphthalin.

Bevorzugte Diolkomponenten sind Glykole wie Ethylenglykol,
 Propylenglykol, Butandiole, Neopentylglykole, Hexandiole und
 insbesondere Etheralkohole wie Di- und Triethylenglykol.

- 20 Beispiele für geeignete den Rest (C) liefernde Hydroxycarbon-
 säuren (C') sind: Glykolsäure, Milchsäure, 3-Hydroxypropion-
 säure, 4-Hydroxybuttersäure, 5-Hydroxypentan-3-säure, Mandel-
 säure, 3-Hydroxymethyl-cyclohexan-carbonsäure, 4-Hydroxymethyl-
 25 cyclohexan-carbonsäure, 6-Hydroxymethyl-decalin-carbonsäure(-2),



- Geeignete Verbindungen (A_1'), welche die Gruppe (A_1) in das Copo-
 lyestermolekül einbauen sind beispielsweise: Trimellitsäure,
 Trimesinsäure, Hemimellitsäure, Mellophansäure, Prehnitsäure,
 35 Pyromellitsäure, Aconitsäure, Tricarballoylsäure, Zitronensäure,
 Apfelsäure, Weinsäure, Ethantetracarbonsäure, 1,2,3-Cyclohexan-
 tricarbonsäure, 1,2,4-Cyclohexantricarbonsäure, 1,3,5-Cyclo-

1 hexantricarbonsäure, Naphthalintricarbonsäure, Benzophenontetracarbonsäure sowie deren Anhydride und deren Ester, insbesondere Methylester. Bevorzugte Carbonsäuren dieser Gruppe sind Trimellith- und Pyromellithsäure und ihre Derivate.

5

Geeignete Verbindungen (B_1') sind zum Beispiel: Glycerin, Hexantriol, Erythrit, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolhexan, Dimethylolcyclohexan, wobei Pentaerythrit, Trimethylolethan und Tri-
10 methylolpropan bevorzugt sind.

Zur Einkondensation in erfindungsgemäß einzusetzende Polyester geeignete Monocarbonsäuren (A_2') sind beispielsweise: Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure.

15

Die Herstellung von dekorativ beschichteten Holzwerkstoffplatten unter Verwendung der erfindungsgemäßen Aminoplaste erfolgt in an sich bekannter Weise so, daß die Papier- bzw. Gewebbahn mit einem erfindungsgemäßen Aminoplasten getränkt und in
20 an sich bekannter Weise weiterverarbeitet wird. Die getränkte und getrocknete Papier- bzw. Gewebbahn wird somit auf die vorbereitete Holzwerkstoffplatte unter Drucken von ca. 10 bis 100 bar bei Temperaturen von ca. 120 bis 180°C aufgepreßt.

25 Analog können beim Einsatz von mit Phenolharz imprägnierten Trägerbahnen anstelle der Holzwerkstoffplatten Schichtstoffe hergestellt werden, wobei Preßdrucke von ca. 50 bis 150 bar und Temperaturen von ca. 120 bis 180°C zur Anwendung kommen. Hinweise auf die Herstellung beschichteter Holzwerkstoffplat-
30 ten und von Schichtstoffen finden sich in J.F. Blais loc.cit., Seiten 122 - 138; C.P. Vale, loc. cit., Seiten 209 - 214, und Ullmann, loc.cit., Seiten 417 - 418.

Die unter Verwendung erfindungsgemäßer Aminoplaste hergestell-
35 ten Schichtstoffe und vorzugsweise die beschichteten Holzwerkstoffe zeigen, auch bei Herstellung nach dem Kurztaktverfahren, einen sehr hohen gleichmäßigen Glanz, einwand-

- 1 freie Aushärtung und hohe Elastizität und erfüllen auch die
übrigen an eine einwandfreie Oberfläche gestellten Forderungen. Die erfindungsgemäßen Aminoplaste sind lagerbeständig,
d.h. die hervorragenden, bei der Verarbeitung der Aminoplaste
5 auftretenden Ergebnisse werden während der gesamten Lebenszeit des Harzes erzielt.

Die erfindungsgemäßen Aminoplaste eignen sich insbesondere als Kurztaktharze und sind darüber hinaus auch gegenüber
10 Überhärtungen, wie sie in der Praxis z.B. durch verlängerte Pressenstandzeiten, erhöhte Preßtemperaturen und/oder erhöhte Härtermenge vorkommen können, weitgehend unempfindlich, und sie spalten bei der Verarbeitung nur geringe Mengen von Formaldehyd ab.

- 15 Die erreichte hohe Oberflächenelastizität der mit den erfindungsgemäßen Aminoplasten hergestellten Schichtstoffe und beschichteten Holzwerkstoffe ist z.B. dafür verantwortlich, daß bei der Prüfung auf Rißanfälligkeit gemäß DIN 53 799 vom Mai 1975, Ziffer 4.7.1 (Schichtstoffe), bzw. 4.7.3 (beschichtete
20 Holzwerkstoffe), wobei die Proben 20 Stunden lang bei 80 °C gelagert werden, keine Risse auftreten. (Diese Bestimmung der Rißanfälligkeit wird nachstehend Temperung bzw. Temperprüfung genannt). Selbst bei einer Erhöhung der Temperatur auf 100 °C treten in den meisten Fällen noch keine Risse auf.

- 25 Sofern nicht anders erwähnt, sind in den Beispielen angegebene Prozente Gewichtsprozente; Temperaturangaben sind in °C gemacht.

30

35

1 Beispiel 1

- 5 a) In einem 10 l-Rührkolben werden 3250 g 39 gew.%iger wässeriger Formaldehyd, 300 g Methanol, 250 g Wasser und 200 g einer 40 gew.%igen wässerigen Lösung des Natriumsalzes der Amidosulfonsäure, 5 g Dimethylethanolamin und 3100 g Melamin innerhalb vom 30 bis 40 Minuten auf 90°C erhitzt und bei dieser Temperatur bis zu einer Wasserverdünnbarkeit von 1 : 2,2 kondensiert (Dauer ca. 4 Stunden). Der pH-Wert der Lösung soll $10,0 \pm 0,2$ betragen.
- 10 b) In einem 5 l-Vierhalsschliffkolben mit Rührer, Thermometer, Gaseinleitungsrohr für Stickstoff und absteigendem Kühler werden 1350 g Triglykol (9 Mol), 1224 g Pentaerythrit (8,8 Mol) und 2664 g Phthalsäureanhydrid (18 Mol) unter
- 15 Durchleiten eines leichten Stickstoffstroms im Verlauf von ca. 1 Std. auf 180°C erhitzt. Unter ständigem Rühren wird nun im Verlauf von 5 Std. die Temperatur allmählich bis auf 200°C gesteigert, bis eine Säurezahl von 70 erreicht ist, wobei ca. 150 ml Destillat übergehen. Nach dem Abkühlen auf 90°C wird der Kolbeninhalt mit 1800 g Wasser verdünnt und mit 550 g Dimethylethanolamin neutralisiert, wobei 7,4 kg eines 75 %igen wässerigen Polyesterharzes mit einem pH-Wert von 6,6 (gemessen in einer Mischung aus 1
- 20 Teil 75 %igem Polyesterharz und 1 Teil 50 %igem wässerigen Ethanol) erhalten werden.
- 25 c) Nach dem Abkühlen auf 30°C werden dem im Abschnitt a) dieses Beispiels hergestellten "Grundharz" 10 % des nach Abschnitt b) hergestellten wasserlöslichen Polyesterharzes als Modifizierungsmittel auf Grundharz fest gerechnet zugemischt und durch Wasserzusatz auf einen Festkörperanteil von 56 Gew.% eingestellt.
- 30

1.1. Zu dieser Harzlösung wurde 0,9 Gew.% Morpholinsalz der para-Toluolsulfonsäure als Härter (dieser Härter wird auch bei den folgenden Beispielen verwendet), bezogen auf Festharz, zugesetzt. In der mit Härter versetzten Tränkflotte wurde ein 80 g/m² schweres weißes Dekorpapier auf ein Endgewicht von ca. 190 g/m² imprägniert und auf einen Restfeuchtegehalt (VC-Wert)

35

1 von 5,5 bis 6,5 Gew.% (5 min./160°C) getrocknet.
(Die Angabe 5 min/160°C besagt, daß zur Bestimmung
des Restfeuchtegehaltes eine Probe 5 Minuten lang bei
5 160°C gelagert und aus dem dabei erlittenen Gewichts-
verlust der Restfeuchtegehalt berechnet wurde).

1.1.1. Ein Teil der Papiere wurde anschließend auf einer
Kurzta¹ktpresse mit einem Druck von 18 bis 22 bar bei
einer Temperatur von 160°C auf Holzspanplatten auf-
10 gepreßt. Die Standzeit der Presse betrug 60 Sekunden.
Nach heißer Entformung zeigten die Oberflächen der Be-
schichtungen einen hervorragenden Hochglanz. Bei guter
Aushärtung ergaben sich nach einer Temperung von 20
Stunden bei 140°C im Wärmeschrank mit Luftumwälzung
15 keine Risse, woraus sich klar die ausgezeichnete Elas-
tizitätsreserve des erfindungsgemäßen Tränkharzes er-
gibt.

1.1.2. Ein Teil der imprägnierten Papiere wurde auf einer
Kurzta¹ktpresse mit einem Druck von 18 bis 22 bar bei
20 einer Temperatur von 180°C und einer Standzeit von
2 Minuten auf Holzspanplatten aufgepreßt (Überhärtungs-
pressung). Die Oberflächen der Beschichtungen zeigten
bei gleichmäßigem Hochglanz und sehr hoher Aushärtung
keine Risse.

25 1.1.3. Ein Teil der imprägnierten Papiere wurde auf einer
Mehretagenpresse mit einem Druck von 18 bis 22 bar bei
einer Temperatur von 140°C auf Holzspanplatten aufge-
preßt. Die Standzeit der Presse betrug 10 Minuten.
30 Danach wurde auf eine Temperatur von 70 bis 80°C
zurückgekühlt und entformt. Die Oberflächen der
beschichteten Holzspanplatten zeigten bei sehr guter
Aushärtung gleichmäßigen Hochglanz und nach einer
Temperung von 20 Stunden bei 80°C keine Risse.

35 1.2. Der Harzlösung des Beispiels 1 wurde 1,2 Gew.% Härter,
bezogen auf Festharz, zugesetzt. In der mit Härter ver-
setzten Tränkflotte wurde ein 80 g/m² schweres Papier

1 wie bei Beispiel 1.1 getränkt und getrocknet.
Die imprägnierten Papiere wurden gemäß Beispiel
1.1.2. verpreßt. Die Oberflächen der Papiere zeigten
bei gleichmäßigem Hochglanz und sehr hoher Aushärtung
5 keine Risse.

1.3. Die Harzlösung des Beispiels 1 wurde ohne Härterzu-
satz 21 Tage bei Raumtemperatur (20 bis 25°C) gela-
gert, danach mit 0,8 Gew.% Härter, bezogen auf Fest-
harz, versetzt. In dieser Lösung wurde gemäß Beispiel
10 1.1 ein 80 g/m² schweres, weißes Papier imprägniert
und wie Beispiel 1.1.2. verpreßt. Die Oberflächen der
Beschichtungen blieben bei sehr gutem Hochglanz und
sehr hoher Aushärtung rißfrei.

15 1.4. Vergleichsbeispiel

In das in Beispiel 1a) hergestellte Grundharz werden
5 Gew.%, bezogen auf Festharz, Methylenbisformamid
gemäß DOS 21 49 970 eingemischt und sonst wie in
Beispiel 1 verfahren. Zur erhaltenen Harzlösung wurde
20 0,9 Gew.% Härter, bezogen auf Festharz, zugesetzt. In
dieser Tränkflotte wurde ein 80 g schweres Papier
gemäß Beispiel 1.1. imprägniert, getrocknet und gemäß
Beispiel 1.1.2 verpreßt. Die Oberflächen der Beschich-
25 tungen zeigten bei sehr hoher Aushärtung keine Risse
und einen gleichmäßigen Glanz, der jedoch deutlich un-
ter dem Glanzgrad der nach Beispiel 1.1.2 hergestell-
ten Oberflächen lag. Die Harzlösung wurde ohne Härter-
zusatz 14 Tage bei Raumtemperatur gelagert und wie
oben verarbeitet. Die Oberflächen der Beschichtungen
30 zeigten einzelne Risse über der ganzen Fläche.

1.5 Vergleichsbeispiel

Die Herstellung der Harzlösung gemäß Beispiel 1 wurde
mit der Abänderung wiederholt, daß das erfindungsge-
mäßige Modifizierungsprodukt weggelassen wurde. Unter Ver-
wendung der so hergestellten Aminoharzlösung wurden
35 wie in Beispiel 1.1.2 Holzspanplatten beschichtet. Die

- 1 Oberflächen der beschichteten Spanplatten zeigen Riß-
bildungen über die ganze Fläche und deutliche Glanz-
störungen.
- 5 Beispiel 2
- a) Gemäß den Angaben in Beispiel 1a) wurde ein Grundharz her-
gestellt.
- b) In einem 5 l-Kolben, ausgestattet wie in Beispiel 1b) werden
10 1908 g Diglykol, 1705 g Phthalsäureanhydrid und 830 g Tri-
mellithsäureanhydrid unter Durchleiten eines leichten
Stickstoffstroms auf 180°C erhitzt und ca. 5 Stunden bei
dieser Temperatur gerührt, bis eine Säurezahl von 90 er-
reicht ist, wobei ca. 210 ml Destillat übergehen. Nach dem
15 Abkühlen auf 90°C wird der Kolbeninhalt mit 540 g Wasser
und 590 g Dimethylethanolamin versetzt, wobei 5,3 kg eines
75 %igen wässrigen Polyesterharzes mit einem pH-Wert von
6,6 (gemessen in einer Mischung aus 1 Teil 75 %igem Poly-
esterharz und 1 Teil 50 %igem wässrigen Ethanol) erhalten
werden.
- 20 c) In das Grundharz gemäß Abschnitt a), werden 8 % des Modi-
fizierungsmittels nach Abschnitt b) eingemischt (vorliegend
auf festes Grundharz gerechnet). Alle sonstigen Reaktions-
bedingungen werden konstant gehalten.
- 25 2.1 Der so hergestellten Harzlösung wurde 0,9 % Härter
zugesezt und weiter verarbeitet wie unter Beispiel
1.1.2. beschrieben. Die Oberflächen der so beschichte-
ten Spanplatten zeigten einwandfreien Hochglanz und
30 blieben im Restfeuchtebereich von 6 bis 7 Gew.% riß-
frei.
- 2.2 Der Harzlösung wurde 0,4 % Härter zugesezt und weiter-
verarbeitet gemäß Beispiel 1.1.3. Auch die so herge-
stellten dekorativ beschichteten Holzspanplatten zeig-
ten bei sehr gutem Hochglanz und guter Aushärtung nach
35 Temperung bei 20 Stunden bei 80°C keine Risse.

1 Beispiel 3

In das Grundharz gemäß Beispiel 1a) werden 145 g des in Beispiel 1b) beschriebenen Modifizierungsmittels (ca. 5 Gew.% vorliegend auf fest gerechnet) und 70 g Diethylenglykol einge-
5 mischt. Alle sonstigen Bedingungen des Beispiels 1 bleiben konstant.

Dieser Harzlösung wurde 0,4 % Härter, bezogen auf Festharz, zugesetzt und weiterverarbeitet gemäß Beispiel 1.1.3. Die Oberflächen der so beschichteten Holzspanplatten zeigen bei
10 guter Aushärtung hervorragenden Hochglanz und bleiben auch nach einer Temperung von 20 Stunden bei 80°C rißfrei.

Beispiel 4

380 g wässrige 39 gew.%ige Formaldehydlösung, 10 g Ethylen-
15 glykol, 20 g Methanol, 10 g Zucker und 6 g einer 40 gew.%igen Lösung des Natriumsalzes der Amidosulfonsäure werden durch Zusatz von 27%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 10,1 gestellt und unter Rühren 330 g Melamin zugegeben. Dieses Gemisch wird auf 90°C erhitzt und bis zu einer Wasserverdünn-
20 barkeit von 1 : 1,5 kondensiert. Nach Abkühlen auf 50°C werden 40 g des Modifizierungsproduktes gemäß Beispiel 1b) und 150 g Wasser zugegeben. Der Gehalt der Harzlösung an Modifizierungsmittel gemäß Beispiel 1b) beträgt 5,3 Gew.%, bezogen auf Festharz. Diese Harzlösung wird mit 0,4 % Härter, bezogen auf
25 Festharz, versetzt. In dieser Lösung wird ein 80 g/m² schweres Dekorpapier wie unter 1.1. imprägniert und gemäß 1.1.3. auf Holzspanplatten aufgepreßt. Die Oberflächen der so beschichteten Spanplatten zeigen bei guter Aushärtung gleichmäßigen Hochglanz und bleiben nach 20stündiger Temperung bei
30 80°C rißfrei.

Beispiel 5

36,0 kg wässrige 39 gew.%ige Formaldehydlösung, 2,7 kg Diethyl-
lenglykol, 1,0 kg Methanol, 2,2 kg Natriumsalz der Amidosul-
35 fonsäure, 3,7 kg Zucker und 15,0 kg Wasser werden auf einen pH-Wert von 10,1 mit Dimethylaminoethanol gestellt und 32 kg Melamin zugegeben. Dieses Gemisch wird bei 90°C auf eine Wasserverdünnbarkeit von 1 : 2,0 kondensiert, auf 30°C abgekühlt und 5 kg Wasser zugefügt. Anschließend erfolgt die

- 1 Zugabe von 7,5 % Modifizierungsmittel gemäß Beispiel 1b)
(vorliegend auf Festharz bezogen).
- 5.1. Dieser Harzlösung wurden 0,9 Gew.% Härter, bezogen auf
Festharz, zugesetzt. In der so erhaltenen Harzlösung
wird ein 80 g/m² schweres Papier gemäß 1.1. imprägniert
und mit dem imprägnierten Papier Holzspanplatten wie in
1.1.2. beschichtet.
Die Oberflächen der beschichteten Platten bleiben bei
sehr hohem Glanz und guter Aushärtung rißfrei.
- 5.2. Die Harzlösung von Beispiel 5 wurde mit 0,4 Gew.% Härter,
bezogen auf Festharz, versetzt und gemäß Beispiel 1.1.3.
weiterverarbeitet.
Die Oberflächen der so beschichteten Holzspanplatten
zeigen bei guter Aushärtung gleichmäßigen Hochglanz und
bleiben nach 20stündiger Temperung bei 80°C rißfrei.

Beispiel 6

- 552 g 39 gew.%iger wässriger Formaldehyd, 540 g Melamin,
140 g Wasser, 30 g Diethylenglycol, 7 g Methanol, 15 g Capro-
lactam, 20 g 40 gew.%ige wässrige Na-Aminosulfonat-Lösung ,
3 g Dimethylethanolamin werden innerhalb von 30 bis 40 Minu-
ten auf 90°C erhitzt und bei dieser Temperatur bis zu einer
Wasserverdünnbarkeit von 1 : 1,5 kondensiert (Dauer ca. 4
Stunden). Der pH-Wert der Lösung soll 10,0 ± 0,2 betragen.
Nach dem Abkühlen auf 30°C kann das so erhaltene Grundharz
mit den gemäß den Beispielen 1b), 2b oder 7 hergestellten
Polyestern oder einem Polyester der Tabelle 1 zu einem er-
findungsgemäßen modifizierten Aminoplastharz gemischt werden,
das ebenfalls hochglänzende, selbst bei starker Aushärtung
sehr elastische Oberflächen liefert, bei der Verarbeitung
wenig Formaldehyd abspaltet und sehr gut lagerfähig ist.

- Zu ähnlich guten Ergebnissen gelangt man, wenn man analog der
obigen Vorschrift 552 g 39 gew.%igen wässrigen Formaldehyd,
560 g Melamin, 170g Wasser, 30 g Diethylenglycol, 7 g
Methanol, 15 g Caprolactam, 20 g 40 gew.%ige wässrige Na-
Aminosulfonat-Lösung, 3 g Dimethylethanolamin auf eine
Wasserverdünnbarkeit von 1 : 1,5 kondensiert oder

- 1 780g 39 gew.%igen. wässrigen Formaldehyd, 850 g Melamin, 200 g
Wasser, 60 g Diethylenglycol, 20 g Caprolactam, 10 g 40 gew.%-
ige wässrige Na-Aminosulfonat-Lösung, 3 g Dimethylethanolamin.
auf eine Wasserverdünnbarkeit von 1 : 1,0 kondensiert und die
5 so erhaltenen Produkte als Grundharze einsetzt.

Beispiel 7

- In einem 2 l-Vierhalsschliffkolben mit Rührer, Thermometer ,
Gaseinleitungsrohr für Stickstoff und absteigendem Kühler
werden 350 g Diethylenglycol (= 3,3 Mol), 186,8 g Isophthal-
10 säure 99 %ig (= 1,125 Mol) und 227,25 g Sebazinsäure (5,125
Mol) im Laufe einer Stunde unter Stickstoff auf 190°C geheizt,
im Laufe einer zweiten Stunde bis 200° und dann noch 1 Stunde
bei 200 - 205°C gehalten. Man erhält eine klare Lösung, und
15 insgesamt etwa 62 g Wasser werden in der Vorlage aufgefangen.
Die Schmelze kühlt man dann wieder bis 170°C ab, rührt 144 g
Zitronensäure (= 0,75 Mol) ein und hitzt nochmals solange
auf 200°C, bis die Säurezahl 88 trägt (was etwa 1 Stunde
dauert). Dabei destillieren nochmals ca. 35 g Wasser ab, und
20 man erhält den verzweigten Polyester in Form von 790 g einer
hellen Schmelze als Rückstand. Sein mittleres Molekularge-
wicht liegt bei 1010. Er wird mit 240 g destilliertem Wasser
verdünnt und mit 99 g Dimethylethanolamin bis pH-7 neutra-
lisiert. Ausbeute = 1129 g klare, helle, viskose 70%ige Lösung.
Der so erhaltene Polyester liefert, mit den in den vorange-
25 henden Beispielen beschriebenen Grundharzen kombiniert,
erfindungsgemäße modifizierte Harze mit sehr guter Haltbar-
keit und geringer Formaldehydabspaltung bei der Verarbeitung,
die Überzüge von hervorragendem Hochglanz und sehr großer
Elastizitätsreserve auch bei hoher Aushärtung sowohl in
30 Mehretagenpressen als auch im Kurztaktverfahren herzustellen
gestatten.
Ähnlich gute Ergebnisse werden bei Einsatz der in der folgen-
den Tabelle aufgeführten Polyester als erfindungsgemäße Modi-
fizierungsmittel erhalten.
35 Der in der Spalte "Glanzzunahme" angegebene Wert bezieht sich
auf den Vergleich des betreffenden erfindungsgemäßen Harzes
mit einem handelsüblichen, mit Caprolactam/Diethylenglycol
modifizierten Melaminharz.

T a b e l l e
Polyester als erfindungsgemäße Modifizierungsmittel

Nr.	Dicarbonsäure-Komponenten	Mol%	Diol-Komponenten	Mol%	Säurezahl	mittleres Mol-Gewicht	Glanzzunahme [%]	Rißprüfung 140°C	Kitontest
1	Isophthalsäure Sebazinsäure Trimellitsäureanhydrid	37,5 37,5 25	Diethylenglycol	110	96	1270	27 %	einwandfrei	2
2	Isophthalsäure Phthalsäureanhydrid Pyromellithsäureanhydrid	40 40 20	Diethylenglycol	110	116	770	18 %	einwandfrei	2 - 3
3	Isophthalsäure Phthalsäureanhydrid Trimellitsäureanhydrid	40 40 20	Diethylenglycol	110	89	780	21 %	einwandfrei	2 - 3
4	Dimethylterephthalat Cyclohexandicarbonsäuredimethylester Trimellitsäureanhydrid	37,5 37,5 25	Diethylenglycol	110	74	800	23 %	einwandfrei	2
5	Phthalsäureanhydrid Trimellitsäureanhydrid	72,7 27,3	Diethylenglycol Ethylenglycol	70 30	91,9	890	24 %	einwandfrei	3

T a b e l l e

Polyester als erfindungsgemäße Modifizierungsmittel

Nr.	Dicarbonsäure-Komponenten	Mol%	Diol-Komponenten	Mol%	Säurezahl	mittleres Mol-Gewicht	Glanz-zunahme [%]	Rißprüfung 140°C	Kitontest
6	Isophthalsäure Sebazinsäure Zitronensäure	37,5 37,5 25	Diethylen glycol	110	88	1010	29 %	einwandfrei	2 - 3
7	Isophthalsäure Sebazinsäure Zitronensäure	40 40 20	Diethylen glycol Hexandiol-(1,6)	95 15	90	1000	22 %	einwandfrei	2 - 3
8	Isophthalsäure Trimellitsäureanhydrid	72,7 27,3	Diethylen glycol	100	89,9	1030	18 %	einwandfrei	3
9	Phthalsäureanhydrid Trimellitsäureanhydrid	72,7 27,3	Diethylen glycol Hexandiol-(1,6)	70 30	91,2	870	18 %	einwandfrei	3
10	Phthalsäureanhydrid Bernsteinsäureanhydrid	50 50	Diethylen glycol Trimethylolpropan	80 40	80	950	25 %	einwandfrei	2
11	Isophthalsäure Trimellitsäureanhydrid	75 25	Diethylen glycol Glycerin	75 25	127	900	33 %	einwandfrei	2
12	Isophthalsäure Terephthalsäure	90 10	Diethylen glycol Trimethyloläthan	80 40	55	710	28 %	einwandfrei	2

T a b e l l e

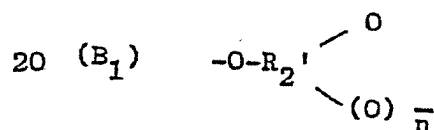
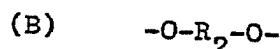
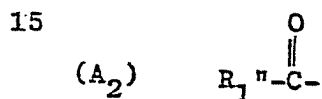
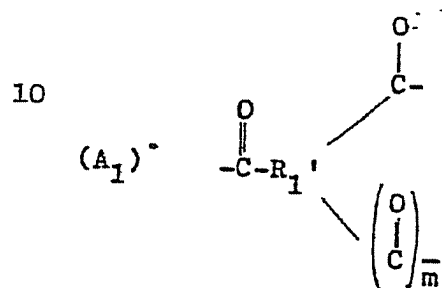
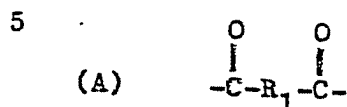
Polyester als erfindungsgemäße Modifizierungsmittel

Nr.	Dicarbonsäure-Komponenten	Mol%	Diol-Komponenten	Mol%	Säurezahl	Mittleres Mol-Gewicht	Glanz-zunahme [%]	Rißprüfung 140°C	Kinton-test
13	Isophthalsäure Trimellitsäureanhydrid	75 25	Diethylenglycol	110	105	870	26 %	einwandfrei	2 - 3
14	Phthalsäureanhydrid Trimellitsäureanhydrid	72,7 27,3	Diethylenglycol Bis-hydroxymethyl-cyclohexan	70 30	93,7	840	10 %	einwandfrei	3
15	Phthalsäureanhydrid	100	Diethylenglycol Dipentaerythrit	60 30	75	800	24 %	einwandfrei	2 - 3
16	Isophthalsäure Sebazinsäure Trimellitsäureanhydrid	37,5 37,5 25	Diethylenglycol Triethylenglycol Ethylenglycol	40 40 30	90	1050	22 %	einwandfrei	2 - 3
17	Isophthalsäure Trimellitsäureanhydrid Milchsäure	70 25 5	Diethylenglycol	105	102	850	20 %	einwandfrei	2 - 3
18	Isophthalsäure Sebazinsäure Trimellitsäureanhydrid p-(β -Hydroxyethoxy)benzoesäure	35 25 20	Ethylenglycol Diethylenglycol Triethylenglycol	10 50 40	75	950	23 %	einwandfrei	2 - 3

1 P a t e n t a n s p r ü c h e

- 5 1. Modifizierter Aminoplast bestehend aus 60 bis 99,5 Gew.% eines zu maximal 10 % methylverätherten Aminoplasten, 0 bis 20 % bekannten Modifizierungsmitteln und 0,5 bis 40 Gew.% eines erfindungsgemäßen Modifizierungsmittels bestehend aus einer Mischung eines wasserlöslichen Polyesters, hergestellt aus gesättigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren und zwei- oder 10 mehrwertigen Alkoholen und gegebenenfalls freien Di- oder Polyolen in einem solchen Verhältnis, daß, bezogen auf 1 Mol gegebenenfalls veresterter Carboxylgruppen, der Mischung 0,8 bis 4,5 Mole gegebenenfalls veresterte alkoholische -OH-Gruppen vorliegen.
- 15 2. Modifizierter Aminoplast gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er aus 85 bis 97,5 Gew.% des Aminoplasten und 2,5 bis 15 Gew.% des erfindungsgemäßen Modifizierungsmittels besteht.
- 20 3. Modifizierter Aminoplast gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Aminoplast ein Melamin- und/oder Harnstoff-Formaldehyd-Vorkondensat ist.
- 25 4. Modifizierter Aminoplast gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis Aminoplastbildner : Formaldehyd 1 : 1,3 bis 1 : 3 beträgt.
- 30 5. Modifizierter Aminoplast gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das erfindungsgemäße Modifizierungsmittel eine Säurezahl von 15 bis 150, vorzugsweise 60 bis 120, hat.

- 1 6. Modifizierter Aminoplast gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der im Modifizierungsmittel enthaltene Polyester aufgebaut ist aus den Resten der folgenden Formeln:



wobei bedeuten

- R₁ : einen divalenten gesättigten aliphatischen oder cycloaliphatischen oder aromatischen Rest,
 m : die Zahl 1 oder 2, vorzugsweise 1,
 25 R₁' : einen gesättigten aliphatischen oder cycloaliphatischen oder aromatischen Rest, der bei m = 1 trivalent und bei m = 2 tetravalent ist,
 R₁'' : einen einwertigen gesättigten aliphatischen oder cycloaliphatischen oder aromatischen Rest,
 30 R₂ : einen divalenten Rest, der sich im statistischen Mittel aus 40 - 100 Mol% der Reste -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂- und/oder -CH₂-CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂, 0 - 50 Mol%, vorzugsweise 5 - 50 Mol%, aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Resten und gegebenenfalls 0 - 20 Mol% Resten der
 35 Formel -CH₂-CH₂-(O-C₂H₄)_p- mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 300 - 2000 zusammensetzt,

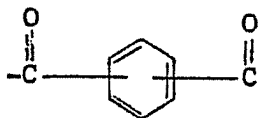
- 1 n : eine Zahl von 1 bis 6, vorzugsweise 1 oder 2,
 R_2' : einen gesättigten aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest, der bei $n = 1$ trivalent, bei $n = 2$ tetravalent und bei $n = 3$ pentavalent ist,
 5 und daß der Polyester eine Säurezahl von 30 bis 150, vorzugsweise 60 bis 120, aufweist.

7. Modifizierter Aminoplast gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der im Modifizierungsmittel
 10 enthaltene Polyester, bezogen auf 100 Mol% der Reste $(A + A_1 + A_2)$, 80 bis 180 Mol% Reste $(B + B_1)$ enthält.

8. Modifizierter Aminoplast gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der im Modifizierungsmittel
 15 enthaltene Polyester, bezogen auf 100 Mol% der Reste $(A + A_1 + A_2)$, bis zu 40 Mol% Reste (A_1) enthält.

9. Modifizierter Aminoplast gemäß den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der im Modifizierungsmittel
 20 enthaltene Polyester, bezogen auf 100 Mol% der Reste $(B + B_1)$, bis zu 50 Mol% der Reste (B_1) enthält.

10. Modifizierter Aminoplast gemäß den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der im Modifizierungsmittel ent-
 25 haltene Polyester, bezogen auf 100 Mol % der Reste $(A + A_1 + A_2)$, mindestens 40 Mol % Reste der Formel



30

enthält.

11. Modifizierter Aminoplast gemäß den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der im Modifizierungsmittel ent-
 35 haltene Polyester bezogen auf 100 Mol% der Reste $(B + B_1)$ mindestens 40 Mol % Reste der Formel $\text{---O---CH}_2\text{CH}_2\text{---O---CH}_2\text{CH}_2\text{---O---}$ und/oder $\text{---O---CH}_2\text{CH}_2\text{---O---CH}_2\text{CH}_2\text{---O---CH}_2\text{CH}_2\text{---O---}$ enthält.

1 12. Verfahren zur Herstellung eines modifizierten Amino-
plasten, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung
von 100 Gewichtsteilen des Produkts 60 bis 99,5 Gew.-Teilen
eines zu maximal 10 % methylverätherten Aminoplasten vor,
5 während oder nach der Kondensation 0 bis 20 Gew.-Teile be-
kannter Modifizierungsmittel und 0,5 bis 40 Gew.-Teile
eines erfindungsgemäßen Modifizierungsmittels, bestehend
aus einer Mischung eines wasserlöslichen Polyesters,
hergestellt aus gesättigten aliphatischen oder cycloali-
10 phatischen und/oder aromatischen Mono-, Di- oder Polycarbon-
säuren und zwei- oder mehrwertigen Alkoholen und gegebenen-
falls freien Di- oder Polyolen in einem solchen Verhältnis,
daß, bezogen auf 1 Mol gegebenenfalls veresterter Carboxyl-
gruppen, der Mischung 0,8 bis 4,5 Mole gegebenenfalls ver-
15 esterte alkoholische -OH-Gruppen vorliegen, zumischt.

13. Verwendung des modifizierten Aminoplastharzes der
Ansprüche 1 bis 11 zur Herstellung von beschichteten
Holzwerkstoffen und Schichtpreßstoffen.

20

25

30

35